

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. September 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/080315 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 225/22**, A61K 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013704

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 008 918.3
24. Februar 2004 (24.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GÖTTTEL, Otto** [DE/CH]; Route du Roule 6, CH-1723 Marly (CH). **HAYOZ, André** [CH/CH]; Quartier de l'Etoile, CH-1724 Senèdes (CH). **BRAUN, Hans-Jürgen** [DE/CH]; Kapelacker 19, CH-3182 Ueberstorf (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT**; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

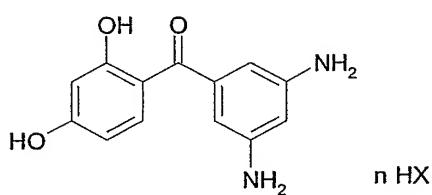
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** (3,5-DIAMINOPHENYL)(2,4-DIHYDROXYPHENYL)METHANONE AND ITS ACID ADDUCTS, METHOD FOR THE PRODUCTION OF THE LATTER AND USE OF SAID COMPOUNDS FOR COLOURING FIBRES

(54) **Bezeichnung:** (3,5-DIAMINOPHENYL)(2,4-DIHYDROXY-PHENYL)METHANON UND DESSEN SÄUREADDUKTE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DIE VERWENDUNG DIESER VERBINDUNGEN ZUR FÄRBUNG VON FASERN



(57) **Abstract:** The invention relates to (3,5-diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanone and to its acid adducts of formula (I), in which 0 = n = 2 and HX stands for an inorganic or organic acid. The invention also relates to colorants containing said compounds and to a method for producing the compounds of formula (I).

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind das (3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxy-phenyl)methanon sowie dessen Säureaddukte der Formel (I), mit $0 \leq n \leq 2$, und HX gleich einer anorganischen oder organischen Säure; diese Verbindungen enthaltende Färbemittel sowie ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I).

WO 2005/080315 A1

B e s c h r e i b u n g

(3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxy-phenyl)methanon und dessen Säureaddukte, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen zur Färbung von Fasern

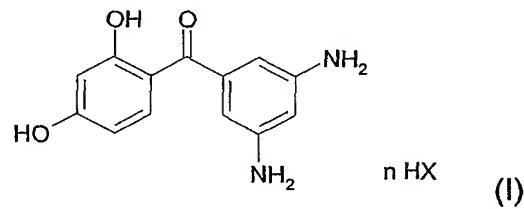
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind das (3,5-Diaminophenyl)-(2,4-dihydroxy-phenyl)methanon sowie dessen Säureaddukte, ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie die Verwendung dieser Verbindungen zur Färbung von Fasern.

Auf dem Gebiet der Haarfärbung haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels. Von besonderem Interesse sind nach wie vor Haarfärbemittel zur Abdeckung des Naturtonbereichs. Bisher konnte der wichtige Bereich der Naturtöne, vor allem der dunkleren Nuancen, nur durch komplexe Mischungen von mehreren verschiedenen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen abgedeckt werden. Normalerweise wurden dazu bisher Kombinationen von Paraphenylendiaminen mit Resorcinen, m-Aminophenolen und m-Phenylendiaminen verwendet, wobei heute aus verschiedenen Gründen kaum noch die Grundkörper, sondern überwiegend deren Derivate eingesetzt werden. Insbesondere wegen der komplexen Zusammensetzungen der mittleren bis dunkleren Naturtöne bestand der Wunsch nach Komponenten, mit denen Brauntöne erzielt werden können, ohne dass hierzu komplexe Zusammensetzungen einer Vielzahl von einzelnen Farbkomponenten benötigt werden, wobei eine 1:1-Zusammensetzung einer einzigen Entwicklersubstanz und einer einzigen Kupplersubstanz besonders interessant sind.

Es bestand daher die Aufgabe, eine Kupplerkomponente zu finden, die in der Lage ist, zusammen mit geeigneten Entwicklern Brauntöne zu erzeugen und Färbungen mit einer hohen Stabilität gegenüber den Alltagsbedingungen, wie zum Beispiel häufigem Waschen, ergibt. Weiterhin sollen die beim vorzeitigen Verschießen einzelner Farben in komplexen Zusammensetzungen häufig auftretenden unerwünschten Farbverschiebungen vermieden werden.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass der Kuppler der Formel (I) und dessen Salze die gestellte Aufgabe in hervorragender Weise lösen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher das (3,5-Diamino-phenyl)(2,4-dihydroxy-phenyl)methanon sowie dessen Säureaddukte gemäß Formel (I), mit $0 \leq n \leq 2$, und HX gleich einer anorganischen oder organischen Säure.

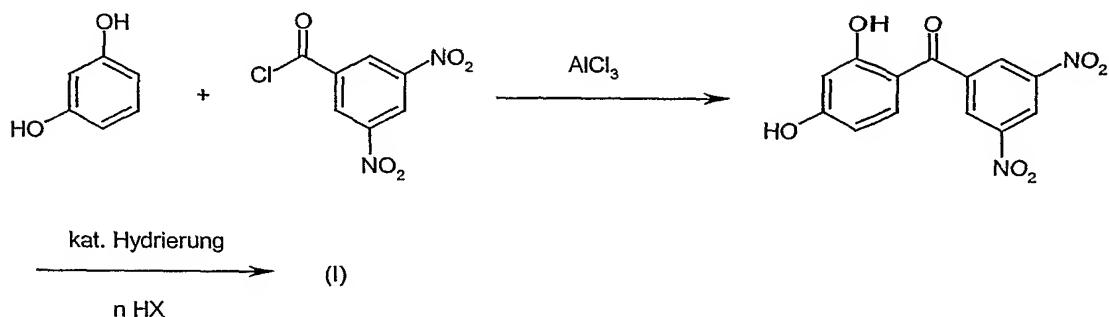


Als anorganische oder organische Säure können Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure oder Weinsäure genannt werden, wobei Salzsäure und Schwefelsäure besonders bevorzugt sind.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt gemäß Schema I aus 3,5-Dinitro-benzoylchlorid und Resorcin unter Friedel-Crafts-Bedingungen. Das Zwischenprodukt wird katalytisch zum Endprodukt der

Formel (I) hydriert, das entweder als freie Base oder als Säureaddukt isoliert werden kann.

Schema I: Herstellung der Verbindung der Formel (I)



Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) allein oder in Kombination mit bestimmten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen zur oxidativen Färbung von synthetischen oder natürlichen Fasermaterialien. Unter den natürlichen Fasermaterialien eignen sich beispielsweise keratinischen Fasern wie zum Beispiel Wolle oder Haare und insbesondere menschliche Haare.

Als Farbentwickler, die sich in hervorragender Weise zur Kombination in einer oxidativen Formulierung eignen, kommen Verbindungen des Paraphenylendiamin-, Paraaminophenol- sowie 4,5-Diaminopyrazol-Typs in Frage, die selbstverständlich auch als Säureaddukte vorliegen können. Dazu zählen insbesondere 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-

aminmethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-phenyl-benzol, 4-[(2-Methoxyethyl)-amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)-amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)-(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,8-Bis(2,5-diamino-phenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxy-methyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methyl-phenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)-methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-pentyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1H-pyrazol, 1,2-Bis-(4,5-diamino-1H-pyrazol-1-yl)-ethan, 1,4-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-benzol, 4,5-Diamino-1-(2-methylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(3-methylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4-methyl-phenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2,4-dimethylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2,5-dimethylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-ethylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4-isopropylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4-methoxyphenyl)-1H-pyrazol, 1-(4-Amino-phenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol, 1-(4-Chlorphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-pyridinyl)-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol und 2-Amino-5-methyl-phenol, oder deren Salze.

Als mögliche Kuppler, die zur Erzeugung bestimmter Nuancen in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eingesetzt werden können, können die folgenden Verbindungen genannt werden: N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin,

2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxy-propyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-

phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion, sowie deren Salze.

Die vorstehend beschriebenen Verbindungen der Formel (I) werden zur Färbung in einer geeigneten Farbträgermasse appliziert.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein gebrauchsfertiges Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere Haaren, das durch Vermischen einer Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt wird und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Farbträgermasse mindestens eine Verbindung der Formel (I) enthält.

Die Verbindungen der Formel (I) sind in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Farbträgermasse) vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 6 Gewichtsprozent, enthalten.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann neben den Verbindungen der Formel (I) sowie den vorgenannten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen weiterhin auch direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der anionischen, kationischen oder neutralen Farbstoffe enthalten. Zu den bevorzugten anionischen Farbstoffen zählen beispielsweise 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1;

1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005;D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13, Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]-phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoësäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanaminium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro-[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro-[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-

xanthen)-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfo-phenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)-phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl]-(5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violet No. 2; Acid Violet No. 43), Bis{3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl}-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1) und 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-

4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).

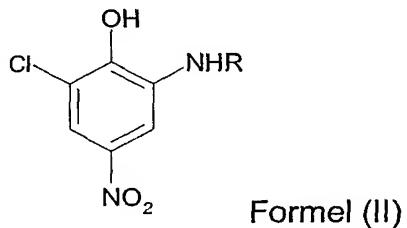
Zum besseren Farbausgleich und zur Erzeugung von speziellen Nuancen sind die folgenden nichtionischen Farbstoffe besonders geeignet:

1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5),
1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2),
2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol,
2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No. 9), 1-[(2-Ureidoethyl)-amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluor-methyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15),
1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7),
2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 2-Ethylamino-4,6-dinitrophenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11),

2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitro-benzoësäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoësäure, 2-Chlor-6-methylamino-4-nitrophenol 2-Chlor-6-[(2-hydroxyethyl)amino]-4-nitrophenol, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxy-propyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)-amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethylamino-benzoësäure (HC Blue No. 13), 1,4-Di[(2,3-dihydroxy-propyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-

hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin und 2-((4-(Acetylamino)phenyl)-azo)-4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3).

Aus der Gruppe der direktziehenden Farbstoffe besonders zu erwähnen sind weiterhin 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Ethylamino-4,6-dinitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol und Farbstoffe der allgemeinen Formel (II),



worin R Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Hydroxyethyl bedeutet.

Die Gesamtmenge an Oxidationsfarbstoffvorstufen beträgt (bezogen auf die Farbträgermasse) 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,2 bis 6 Gewichtsprozent.

Die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen in der Farbträgermasse liegt zwischen 0,1 und 10 Gewichtsprozent, wobei eine Gesamtmenge 0,1 bis 5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Darüber hinaus können in der Farbträgermasse noch Antioxidantien (beispielsweise, Natriumsulfit und/oder Ascorbinsäure), Parfümöl, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Penetrationsmittel, Puffersysteme, Konservierungsstoffe, Verdicker, Pflegestoffe und andere kosmetische Zusätze enthalten sein.

Die Zubereitungsform für die Farbträgermasse sowie für das gebrauchsfertige Oxidationshaarfarbmittel kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze für Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gele sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanoamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet. Bezogen auf die Farbträgermasse sind dies zum Beispiel Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Das gebrauchsfertige erfindungsgemäße Haarfärbemittel wird durch Mischen der Farbträgermasse mit einem flüssigen Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt.

Als Oxidationsmittel kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumbromat in Form einer 1- bis 12-prozentigen, vorzugsweise 6-prozentigen, wässrigen Lösung in Betracht, wobei Wasserstoffperoxid besonders bevorzugt ist.

Die Farbträgermasse und das Oxidationsmittel werden hierbei im Gewichtsverhältnis von 5 zu 1 bis 1 zu 3 miteinander vermischt, wobei ein Gewichtsverhältnis von 1 bis 1 bis 1 zu 2 besonders bevorzugt ist.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Haarfärbemittels stellt sich bei der Mischung der vorzugsweise alkalisch eingestellten Farbträgermasse mit dem meist sauer eingestellten Oxidationsmittel auf einen pH-Wert ein, der durch die Alkalimengen in der Farbträgermasse und die Säuremengen im Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis bestimmt wird. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Haarfärbemittels kann zwischen 3 und 11, bevorzugt zwischen 6 und 10,5 liegen.

Für die Einstellung des jeweiligen pH-Wertes der Farbträgermasse und des Oxidationsmittels können je nach dem gewünschten pH-Wert organische oder anorganische Säuren, wie zum Beispiel Phosphorsäure, Ascorbinsäure und Milchsäure, oder Alkalien wie Monoethanolamin, Triethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Ammoniak, Natronlauge, Kalilauge oder Tris(hydroxymethyl)amino-methan, verwendet werden.

Nach der Vermischung der vorstehend beschriebenen Farbträgermasse mit dem Oxidationsmittel wird eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle im allgemeinen etwa 60 bis 200

Gramm des erhaltenen gebrauchsfertigen Oxidationshaarfarbstoffs auf das Haar aufgetragen.

Man läßt das erfindungsgemäße Haarfarbstoff bei etwa 10 bis 45 Minuten und 15 bis 50 Grad Celsius, vorzugsweise 30 Minuten bei 40 Grad Celsius auf das Haar einwirken, und spült dann das Haar mit Wasser aus. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer verdünnten schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch auf diese Beispiele zu beschränken.

B e i s p i e l e

Beispiel 1: Herstellung von (3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanon

Stufe 1: (2,4-Dihydroxyphenyl)(3,5-dinitrophenyl)methanon
17,6 g (160 mmol) Resorcin werden in 80 ml Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) gelöst. Anschließend gibt man 21,6 g (160 mmol) Aluminiumchlorid zu. Bei 60 °C werden dann innerhalb von 20 Minuten portionsweise 34 g (148 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid eingetragen, wobei sich Salzsäuregas entwickelt. Nach beendeter Zugabe wird noch 4 Stunden lang auf 90 °C erwärmt. Anschließend wird die Reaktionsmischung abgekühlt und vorsichtig mit 320 ml einer 5-prozentigen Salzsäure versetzt. Der entstehende Niederschlag wird durch Dekantieren und Verwerfen der überstehenden Lösung abgetrennt, mit

400 ml Ethanol versetzt und durch Rühren bei Raumtemperatur zur Kristallisation gebracht. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum erhält man 40 g eines gelblichen Produkts.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 11,32 ppm (s, 1H); 10,78 ppm (s, 1H); 9,98 ppm (t, ⁴J_{HH} = 2,1 Hz, 1H); 8,73 ppm (d, ⁴J_{HH} = 2,1 Hz, 2H); 7,44 ppm (dd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ⁴J_{HH} = 0,9 Hz, 1H); 6,43 ppm (d, ⁴J_{HH} = 2,1 Hz, 1H); 6,40 ppm (s, 1H)

Elementaranalyse: C₁₃H₈N₂O₇; M = 304,21

| | %C | %H | %N |
|-------|-------|------|------|
| ber.: | 51,33 | 2,65 | 9,21 |
| gef.: | 50,95 | 2,68 | 8,87 |

Stufe 2: (3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanon-dihydrochlorid

25,0 g (82 mmol) werden in 300 ml Ethanol an 2,5 g Pd/C 10% bei 9 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach 6 Stunden wird der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit 100 ml Salzsäure 32% versetzt und anschließend am Rotationsverdampfer aufkonzentriert, wobei das Produkt allmählich auskristallisiert. Es entsteht ein Kristallbrei, der zur Vervollständigung der Kristallisation noch 1 Stunde im Eisbad gekühlt wird. Man saugt ab, wäscht den Rückstand mit Essigester und trocknet bei 40 °C im Vakuum. Es werden 18,3 g (70% der Theorie) eines beigefarbenen Produktes erhalten.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8,60 (s breit, 8H); 7,38 (d, ³J_{HH} = 9,3 Hz, 1H); 7,01 (Signalüberlagerung, 3H); 6,42 ppm (Signalüberlagerung, 2H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 196,0 (CO); 165,0 (C-OH); 163,7 (C-OH); 140,1 (2 C-NH₂); 136,7 (C); 134,7 (CH); 117,9 (2 CH); 116,5 (CH); 112,5 (C); 108,3 (CH); 102,8 ppm (CH).

Elementaranalyse: C₁₃H₁₂N₂O₃ 2 HCl; M = 317,17; 1,3% Kristallwasser

| | %C | %H | %N | %Cl |
|-------|-------|------|------|-------|
| ber.: | 48,84 | 5,16 | 8,76 | 21,07 |
| gef.: | 48,74 | 5,08 | 8,58 | 20,91 |

Stufe 3: (3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanon

1 g (3,1 mmol) (3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanon-dihydrochlorid werden in 30 ml Wasser gelöst und durch Zugabe einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Es bildet sich dabei ein gelblicher Niederschlag, der abgesaugt wird. Nachwaschen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen im Vakuum bei 40 °C ergeben 0,6 g (78% der Theorie) gelbliches Pulver.

FAB-MS: 245 [M+1]⁺, 100%

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 12,52 (s, 1H); 10,66 (s, 1H); 7,52 (d, ³J_{HH} = 8,7 Hz, 1H); 6,35 (Signalüberlagerung, 2H); 6,02 (m zentriert, 3H); 5,05 ppm (s verbreitert, 5H).

Beispiel 2: Haarfärbemittel

Farbträgermasse

| | |
|--------|---|
| 10,0 g | Ethanol |
| 10,0 g | Natriumlaurylethersulfat, 28%ige wäßrige Lösung |
| 10,0 g | Ammoniak, 25%ige wässrige Lösung |
| 0,3 g | Ascorbinsäure |

0,4 g (3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanon-dihydrochlorid
 X g Entwicklersubstanz entsprechend Tabelle 1
 ad 100,00 g Wasser, entmineralisiert

Unmittelbar vor der Anwendung werden 100 Gramm der vorstehenden Farbträgermasse mit 100 Gramm einer 6%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt und das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel in der erforderlichen Menge auf Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet. Man erhält die in Tabelle 1 genannten Nuancen.

Tabelle 1

| Beispiel Nr. | Menge | Entwicklersubstanz | Farbton |
|--------------|------------------|--|-------------|
| 2a | 0,28 g | 2,5-Diaminotoluol-sulfat | hellbraun |
| 2b | 0,32 g | 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol-sulfat (1:1) | hellbraun |
| 2c | 0,16 g | 4-Amino-3-methyl-phenol | aschblond |
| 2d | 0,30 g | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat (1:1) | rotviolett |
| 2e | 0,37 g | 4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-anilin-sulfat (1:1) | mittelbraun |
| 2f | 0,14 g 0,15 g | 2,5-Diaminotoluol-sulfat 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat (1:1) | weinrot |

Beispiel 3: **Haarfärbecreme**

| | |
|-------------|---|
| 15,00 g | Cetylstearylalkohol (50/50) |
| 5,00 g | Glycerinmonostearat |
| 2,00 g | Cocamide DEA |
| 10,00 g | Natriumlaurylethersulfat, 28%ige wässrige Lösung |
| 0,30 g | Ascorbinsäure |
| 0,40 g | Natriumsulfit |
| 4,50 g | Ammoniak, 25%ige wässrige Lösung |
| 0,55 g | 2,5-Diaminotoluol-sulfat |
| 0,79 g | (3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanon-dihydrochlorid |
| ad 100,00 g | Wasser, entmineralisiert |

Der pH-Wert der Creme liegt bei 10,2.

Unmittelbar vor der Anwendung werden 100 Gramm der vorstehenden Farbträgermasse mit 100 Gramm einer 6%igen Wasserstoffperoxid-emulsion vermischt und das erhaltene gebrauchsfertige Oxidations-haarfärbemittel in der erforderlichen Menge auf Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet.
Die erhaltenen Farbnuancen auf verschiedenen Haarqualitäten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

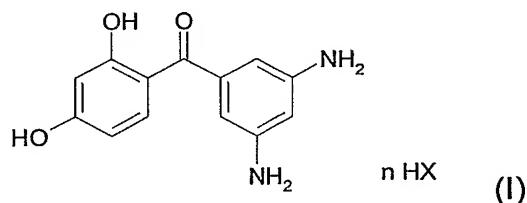
Tabelle 2

| Haartyp | Nuance |
|----------------------------|--------------------------------------|
| gebleichtes Haar | mittel- bis dunkelbraun |
| zu 50% ergrautes Humanhaar | mittelbraun, sehr gute Grauabdeckung |
| Humanhaar der Tontiefe 7/0 | mittelbraun |

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozente dar.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. (3,5-Diamino-phenyl)(2,4-dihydroxy-phenyl)methanon sowie dessen Säureaddukte der Formel (I), mit $0 \leq n \geq 2$, und HX gleich einer anorganischen oder organischen Säure.



2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass die Säure HX ausgewählt ist aus Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure und Weinsäure.

3. Gebrauchsfertiges Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, das durch Vermischen einer Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt wird und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Farbträgermasse mindestens eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2 enthält.

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse) enthalten ist.

5. Mittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Entwicklersubstanz enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, das es zusätzlich weitere Entwicklersubstanzen und /oder Kupplersubstanzen und/oder direktziehende Farbstoffe enthält.
7. Mittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen (bezogen auf die Farbträgermasse) 0,01 bis 10 Gewichtsprozent beträgt.
8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen (bezogen auf die Farbträgermasse) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent beträgt.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.
10. Verwendung der Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2 zur oxidativen Färbung von synthetischen oder natürlichen Fasermaterialien.
11. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2, bei dem zunächst 3,5-Dinitro-benzoylchlorid und Resorcin unter Friedel-Crafts-Bedingungen miteinander umgesetzt werden und sodann das erhaltene Produkt katalytisch zum Endprodukt der Formel (I) hydriert wird, welches abschließend entweder als freie Base oder als Säureaddukt isoliert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C225/22 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | DE 102 17 270 A1 (WELLA AG) 6 November 2003 (2003-11-06) the whole document ----- | 1-11 |
| A | DE 101 28 472 A1 (HENKEL KGAA) 19 December 2002 (2002-12-19) the whole document ----- | 1-11 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 2005

Date of mailing of the international search report

27/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goetz, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013704

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|------------|------------------|
| DE 10217270 | A1 06-11-2003 | AU 2003205573 A1 | BR 0304527 A | 27-10-2003 | 27-07-2004 |
| | | CA 2482530 A1 | WO 03087034 A1 | 23-10-2003 | 23-10-2003 |
| | | EP 1494995 A1 | US 2004147515 A1 | 12-01-2005 | 29-07-2004 |
| DE 10128472 | A1 19-12-2002 | WO 02100364 A1 | EP 1406577 A1 | 19-12-2002 | 14-04-2004 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/01370 4

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C225/22 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^a | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| A | DE 102 17 270 A1 (WELLA AG) 6. November 2003 (2003-11-06) das ganze Dokument ----- | 1-1 1 |
| A | DE 101 28 472 A1 (HENKEL KGAA) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) das ganze Dokument ----- | 1-1 1 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- ^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 20. April 2005 | 27/04/2005 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Goetz, G |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013704

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|----|----------------------------|----|--------------------------------|--|----------------------------|
| DE 10217270 | A1 | 06-11-2003 | AU | 2003205573 A1 | | 27-10-2003 |
| | | | BR | 0304527 A | | 27-07-2004 |
| | | | CA | 2482530 A1 | | 23-10-2003 |
| | | | WO | 03087034 A1 | | 23-10-2003 |
| | | | EP | 1494995 A1 | | 12-01-2005 |
| | | | US | 2004147515 A1 | | 29-07-2004 |
| DE 10128472 | A1 | 19-12-2002 | WO | 02100364 A1 | | 19-12-2002 |
| | | | EP | 1406577 A1 | | 14-04-2004 |